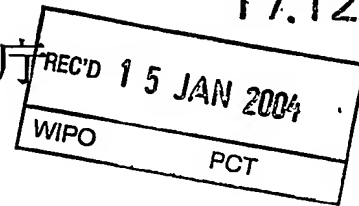


PCT/JP03/16142

17.12.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年12月25日

出願番号
Application Number: 特願2002-374034
[ST. 10/C]: [JP2002-374034]

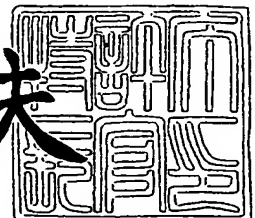
出願人
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

2003年11月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P155210

【提出日】 平成14年12月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 5/02
B32B 27/06
B32B 31/20
C08L 67/03

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 山口 登造

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 熊田 浩明

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0109029

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アラミド積層体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アラミド紙からなる層および液晶ポリマーからなる層を、それぞれ少なくとも一層以上含んでなることを特徴とするアラミド積層体。

【請求項 2】

金属層を、少なくとも一層以上含んでなることを特徴とする請求項 1 に記載のアラミド積層体。

【請求項 3】

液晶ポリマーの常用耐熱温度が、 140°C 以上であることを特徴とする請求項 1～2 のいずれかに記載のアラミド積層体。

【請求項 4】

液晶ポリマーのハンダ耐熱温度が、 250°C 以上であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のアラミド積層体。

【請求項 5】

液晶ポリマーの水蒸気透過度が、 $1.0\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ h r}$ 以下であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のアラミド積層体。

【請求項 6】

液晶ポリマーの吸水率が 0.2% 未満であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載のアラミド積層体。

【請求項 7】

液晶ポリマーが、液晶ポリエステルを含んでなることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載のアラミド積層体。

【請求項 8】

液晶ポリマーが、(A)液晶ポリエステルを連続相とし、(B)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体を分散相とする液晶ポリエステル樹脂組成物を含んでなることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載のアラミド積層体。

【請求項 9】

液晶ポリマーが、(A) 液晶ポリエステル 56.0～99.9 重量%、および (B) 液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体 44.0～0.1 重量%からなる液晶ポリエステル樹脂組成物を含んでなることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載のアラミド積層体。

【請求項 10】

共重合体 (B) が、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および／または不飽和グリシジルーテル単位を 0.1～30 重量%含有する共重合体であることを特徴とする請求項 8～9 のいずれかに記載のアラミド積層体。

【請求項 11】

液晶ポリエステルが、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールと芳香族ヒドロキシカルボン酸とを反応させて得られるものであることを特徴とする請求項 7～9 のいずれかに記載のアラミド積層体。

【請求項 12】

液晶ポリエステルが、異種の芳香族ヒドロキシカルボン酸を反応させて得られるものであることを特徴とする請求項 7～9 のいずれかに記載のアラミド積層体。

【請求項 13】

液晶ポリマーからなる層が液晶ポリマーフィルムからなることを特徴とする請求項 1～2 のいずれかに記載のアラミド積層体。

【請求項 14】

液晶ポリマーフィルムがインフレーション成形法により成形されたフィルムからなることを特徴とする請求項 13 に記載のアラミド積層体。

【請求項 15】

金属層が、金属箔または金属メッキからなる層であることを特徴とする請求項 2 に記載のアラミド積層体。

【請求項 16】

金属層が銅からなる層である事を特徴とする請求項 15 に記載のアラミド積層体。

【請求項 17】

液晶ポリマーをアラミド紙の表面およびその内部に含浸浸透させることにより、アラミド紙からなる層と液晶ポリマーからなる層とを積層することを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載のアラミド積層体の製造方法。

【請求項 18】

アラミド紙からなる層と液晶ポリマーからなる層とを、液晶ポリマーの流動温度マイナス 30℃以上、400℃未満の温度範囲で、面圧 10 kg/cm²以上または線圧 20 kg/cm 以上の圧力で熱融着することを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載のアラミド積層体の製造方法。

【請求項 19】

請求項 1～16 のいずれかに記載のアラミド積層体を含むことを特徴とする回路基板。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、モーターやトランス等の絶縁体等やプリント配線基板等の電子・電気回路基板等に用いられるアラミド積層体に関する。

【0002】**【従来の技術】**

アラミド紙は耐熱性等に優れることから、絶縁材料、プリント配線板等の基材等の用途に広く用いられており、例えば、アラミド紙を用いた絶縁材料として、アラミド紙とポリエチレンテレフタレート（以下、「PET」という。）フィルムとを積層一体化したアラミド積層体が提案されている（特許文献 1）。

しかし、ハンダリフロー等の工程により該アラミド積層体が高温にさらされた場合、PET 自体がハンダ耐熱性に劣ることから該アラミド積層体に反り等の変形が生じる場合があった。

また、アラミド紙を用いたプリント配線板の基材として、アラミド紙を熱硬化性樹脂と組み合わせたアラミド積層体が提案されている（特許文献 2）。

しかし、熱硬化性樹脂は吸湿率が高いことから、該プリント配線板に実装さ

れた電子部品の電氣的信頼性が、温度や湿度等の動作環境によって低下する場合があった。

【0003】

一方、アラミド紙以外の耐熱材料を回路基板等の基材用途等に用いる例として、耐熱性の液晶ポリマーフィルムをプリント配線板の基材とする積層体が提案されている（特許文献3）。

しかし、液晶ポリマーは異方性を有することから、液晶ポリマーを用いた現行のプリント配線板の回路配線よりもさらなる微細な回路配線が要求される分野等では、この液晶ポリマーの異方性によりプリント配線板の膨張率等が該配線板の方向毎に異なるため、回路配線の加工がさらに困難となったり、該配線板の熱膨張による回路配線の破断等を抑制することが困難となる等の傾向があった。

【0004】

【特許文献1】

特開平7-32549号公報

【特許文献2】

特開2000-141522号公報

【特許文献3】

特許第3146972号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、半田耐熱性、低吸湿性に優れるアラミド積層体およびその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、アラミド紙からなる層および液晶ポリマーからなる層を、それぞれ少なくとも一層以上積層することにより、半田耐熱性、低吸湿性に優れるアラミド積層体が見出され、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち本発明は、

[1] アラミド紙からなる層および液晶ポリマーからなる層を、それぞれ少なくとも一層以上含んでなることを特徴とするアラミド積層体に関するものであり、

[2] 金属層を、少なくとも一層以上含んでなることを特徴とする上記 [1] に記載のアラミド積層体に関するものであり、

[3] 液晶ポリマーをアラミド紙の表面およびその内部に含浸浸透させることにより、アラミド紙からなる層と液晶ポリマーからなる層とを積層することを特徴とする上記 [1] または [2] のいずれかに記載のアラミド積層体の製造方法に関するものであり、

[4] アラミド紙からなる層と液晶ポリマーからなる層とを、液晶ポリマーの流動温度マイナス 30℃以上、400℃未満の温度範囲で、面圧 10 kg/cm² 以上または線圧 20 kg/cm 以上の圧力で熱融着することを特徴とする [1] または [2] のいずれかに記載のアラミド積層体の製造方法に関するものであり、

[5] 上記 [1] または [2] のいずれかに記載のアラミド積層体を含むことを特徴とする回路基板に関するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のアラミド積層体は、「アラミド紙からなる層および液晶ポリマーからなる層をそれぞれ少なくとも一層以上含んでなる積層体」および「アラミド紙からなる層、液晶ポリマーからなる層および金属層をそれぞれ少なくとも一層以上含んでなる積層体」である。

【0009】

本発明のアラミド積層体が「アラミド紙からなる層および液晶ポリマーからなる層をそれぞれ少なくとも一層以上含んでなる積層体」である場合、このようなアラミド積層体の具体例としては、例えば、①液晶ポリマーからなる層、②アラミド紙からなる層および③液晶ポリマーからなる層の様に、①～③の順番で各層を含んでなる 3 層のアラミド積層体等が挙げられる。該アラミド積層体は上記の 3

層のアラミド積層体の例示に限定されることはなく、各層の積層順序や積層数は任意に設定することができる。

本発明のアラミド積層体が、「アラミド紙からなる層、液晶ポリマーからなる層および金属層とをそれぞれ少なくとも一層以上含んでなる積層体」である場合、この様なアラミド積層体の具体例としては、例えば、①金属層、②液晶ポリマーからなる層、③アラミド紙からなる層および④液晶ポリマーからなる層の様に、①～④の順番で各層を含んでなる4層のアラミド積層体、①金属層、②液晶ポリマーからなる層、③アラミド紙からなる層、④液晶ポリマーからなる層および⑤金属層の様に、①～⑤の順番で各層を含んでなる5層のアラミド積層体等を例示することができる。これらの金属層を含むアラミド積層体は上記の4～5層のアラミド積層体の例示に限定されることはなく、各層の積層順序や積層数は任意に設定することができるが、アラミド積層体は、液晶ポリマーからなる層と液晶ポリマーからなる層との間にアラミド紙からなる層を挟む積層構造を含む構成とすることが、アラミド紙の吸水を低減できる点で好ましい。

【0010】

次に本発明のアラミド紙について説明する。

本発明のアラミド紙は、アラミドフィブリッドやアラミド短繊維等からなる耐熱性紙であり、一般にはこれらのアラミドフィブリッドやアラミド短繊維等を湿式抄造する方法により製造される。なお、「フィブリッド」とはデュポン社による造語で抄紙性のある微細な繊維状物を意味する。

【0011】

本発明のアラミド紙は、一般的には、p-アラミド、m-アラミド等、全芳香族のアラミドからなるフィブリッドや短繊維等を通常、単独または適宜組み合わせた紙である。

ここで、p-アラミドとは、分子中の二つのアミノ基がベンゼン環のパラ位に互いに置換した1,4-ジアミノベンゼン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル等に代表される芳香族ジアミン類と、分子中の二つのカルボキシル基がベンゼン環のパラ位に互いに置換したテレフタル酸等に代表される芳香族ジカルボン酸類との交互共重合体であり、アミノ基およびカルボキシル基が互いに縮合した

アミド結合構造を持つ。この様な p-アラミドとしては、具体的には、例えばポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)、ポリ(p-ジフェニルエーテルテレフタルアミド)等が挙げられる。また、m-ポリアミドとは上記 p-アラミドの結合関係がパラ位からメタ位に変更された以外は同様な分子構造を持つものであり、具体的には、例えばポリ(m-フェニレンイソフタルアミド)等を例示することができる。

【0012】

アラミドフィブリッドを製造する方法に制限は無いが、具体的にはアラミドを含有する溶液、例えば硫酸溶液、NMP等の有機溶液等を湿式沈殿する方法により得ることができる。またアラミド紙の製造方法にも制限はないが、例えば、上記フィブリッドやアラミド短繊維等を水性液中に分散させ、0.01~1.0重量%程度の希薄スラリー状態とした後、抄紙機によりウェブとし、その後、搾水工程、乾燥工程を経てアラミド紙とする方法等が挙げられる。このアラミド紙の抄造時に、必要に応じて他の耐熱性樹脂の繊維やパルプ等を配合することもできる。具体的には、例えば全芳香族ポリエステルを含む液晶ポリマー、芳香族ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)等のスーパーエンジニアプラスチック類の繊維やパルプ等を配合することが可能である。また、必要に応じてアラミド紙にカレンダー加工等を施すことにより、アラミド紙に必要な機械特性を付与したり、その厚み、密度等を調整することができる。

【0013】

アラミド紙からなる層に、液晶ポリマーからなる層を積層する方法としては、具体的には、例えば液晶ポリマーのパウダーをアラミド紙からなる層の表面に噴霧、または付着させた後、加熱して熔融させる方法、溶媒に溶かした液晶ポリマーをアラミド紙に塗付し乾燥する方法、液晶ポリマーのフィルム状成形体(以下、「液晶ポリマーフィルム」という。)をアラミド紙に重ねて熱融着する方法、液晶ポリマーフィルムとアラミド紙を接着剤を用いて接着する方法等が挙げられる。貼合等の加工性、作業性等の観点から、液晶ポリマーフィルムをアラミド紙に重ねて熱融着する方法が好ましい。

【0014】

上記の液晶ポリマーフィルムをアラミド紙に重ねて熱融着する方法としては、具体的には、例えば、熱プレスや熱ロール等を用いて熱融着させる方法等が挙げられる。

このような熱融着等の方法により、アラミド紙の空隙に液晶ポリマーを含浸浸透させることができる。液晶ポリマーがアラミド紙の表面およびその内部に含浸浸透することにより、アラミド紙からなる層と液晶ポリマーからなる層とが積層されている結果、液晶ポリマーとアラミド紙との接着性をより高めることができることから熱プレスや熱ロール等を用いて熱融着することが好ましい。液晶ポリマーはアラミド紙の内部の全部に含浸浸透してもよく、また該内部の一部に含浸浸透していてもよい。

【0015】

熱融着の際の温度範囲は、通常、液晶ポリマーの流動温度マイナス 3 0℃以上、4 0 0℃未満の温度範囲である。加熱温度が液晶ポリマーの流動温度マイナス 3 0℃より低い温度では液晶ポリマーが十分溶融しないことがあり好ましくない。また、4 0 0℃以上の温度であると、液晶ポリマーの一部が熱分解することがあり好ましくない。

液晶ポリマーフィルムとアラミド紙とを熱融着させる場合の圧力は、熱プレス等を用いる場合は、通常その面圧は 1 0 k g / c m² 以上に設定される。熱ロールを用いる場合は、通常その線圧は 2 0 k g / c m 以上に設定される。

ここで流動温度 (F T) とは、毛細管型レオメーターで測定され、4℃/分の昇温速度で加熱溶融された樹脂を、荷重 1 0 0 k g f / c m² のもとで、内径 1 mm、長さ 1 0 mm のノズルから押し出した時に、該溶融粘度が 4 8, 0 0 0 ポイズを示す温度 (℃) をいう。

【0016】

上記の方法により、アラミド紙からなる層に液晶ポリマーからなる層を積層することができるが、金属層に液晶ポリマーからなる層を設ける場合等のアラミド積層体の製造方法も上記方法と同様の方法で実施することができる。

アラミド積層体の製造の際、一つの層の上に各層を一層ずつ積層していく段階的な製造方法によりアラミド積層体を製造してもよいし、熱プレスや熱ロール等

の方法により、各層を一度に積層する製造方法によりアラミド積層体を製造してもよい。

【0017】

次に本発明で使用する液晶ポリマーについて説明する。

本発明で使用する該液晶ポリマーは、サーモトロピック液晶ポリマーと呼ばれる、熔融時に光学的異方性を示すポリマーである。この様な液晶ポリマーとしては、具体的には、例えば、ポリマー主鎖に脂肪族炭素を含まない全芳香族ポリエステル、ポリマー主鎖に脂肪族炭素を含む芳香族ポリエステル等の液晶ポリエステル類、ポリエステルイミド等の液晶イミド類、ポリエステルアミド等の液晶アミド類や、それらを含む樹脂組成物等が挙げられる。好ましくは液晶ポリエステル類やそれを含む樹脂組成物であり、さらに好ましくは全芳香族液晶ポリエステルやそれを含む樹脂組成物である。

【0018】

液晶ポリエステル等に代表される液晶ポリマーを具体的に例示すると、例えば

、

(1) 芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールと芳香族ヒドロキシカルボン酸との組み合わせからなるもの

(2) 異種の芳香族ヒドロキシカルボン酸の組み合わせからなるもの

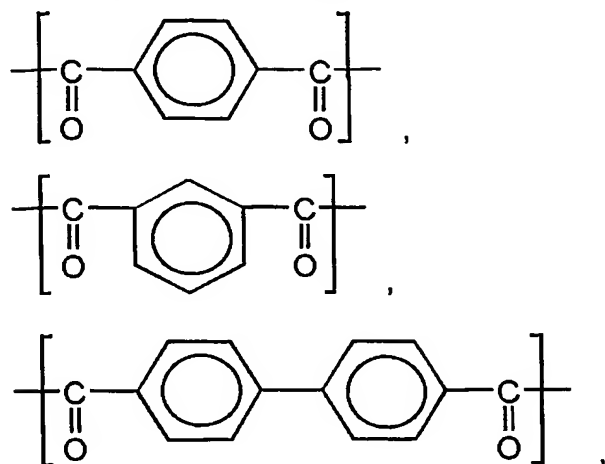
(3) 芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールとの組み合わせからなるもの

(4) ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルに芳香族ヒドロキシカルボン酸を反応させて得られるもの

等が挙げられる。これらは通常、400℃以下の温度で異方性溶融体を形成するものである。上記(1)～(3)のそれぞれの組み合わせからなる液晶ポリエステルは、全芳香族液晶ポリエステルであれば好ましい。なお、これらの芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール及び芳香族ヒドロキシカルボン酸の代わりに、それらのエステル形成性誘導体を使用することもできる。さらに、これらの芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール及び芳香族ヒドロキシカルボン酸の代わりに、芳香核がハロゲン原子、アルキル基、アリール基等で置換されたものを使用することもできる。

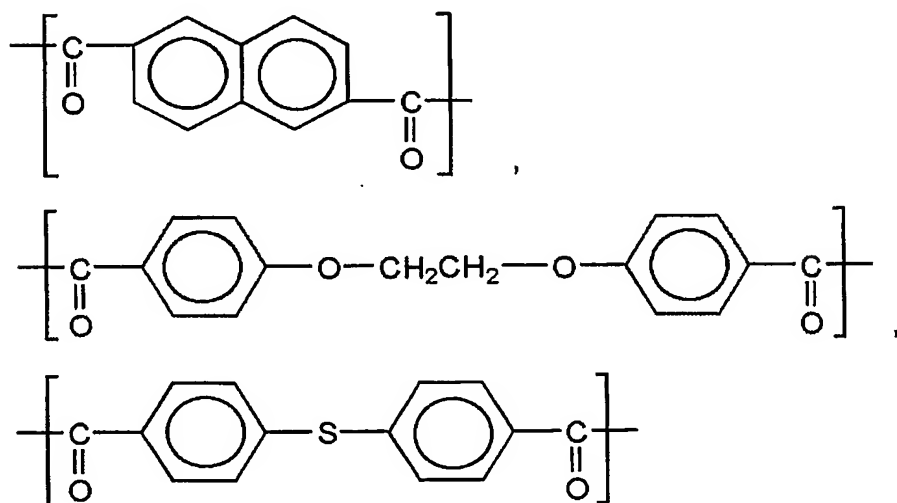
【0019】

①芳香族ジカルボン酸に由来する下記繰返し構造単位：



各構造における核中の水素原子はハロゲン原子、アルキル基、アリール基で置換されていてもよい。

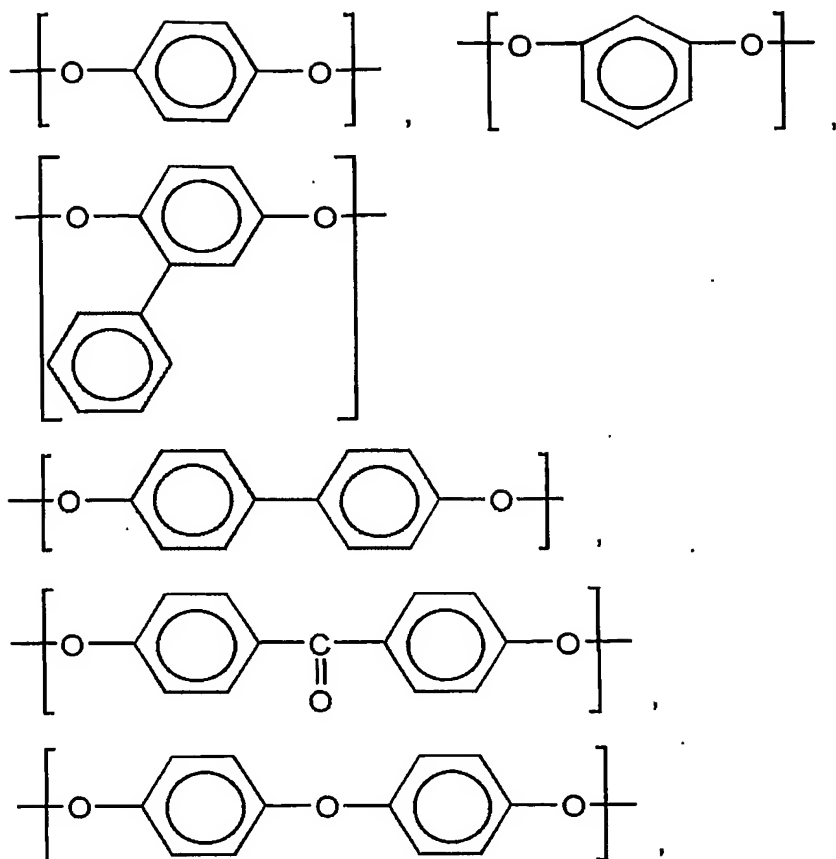
【0020】



各構造における核中の水素原子はハロゲン原子、アルキル基、アリール基で置換されていてもよい。

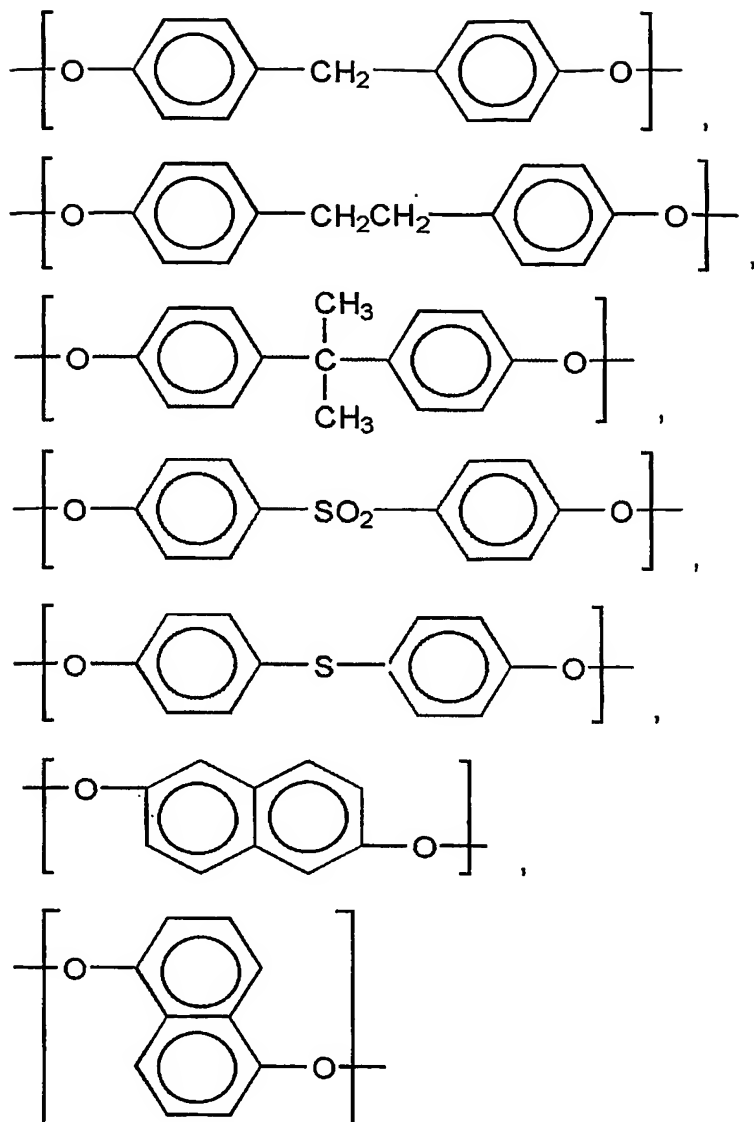
【0021】

②芳香族ジオールに由来する下記繰返し構造単位：



各構造における核中の水素原子はハロゲン原子、アルキル基、アリール基で置換されていてもよい。

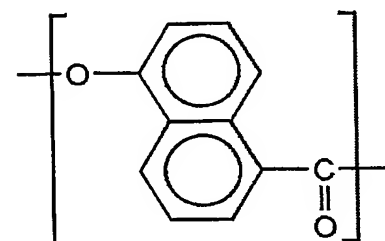
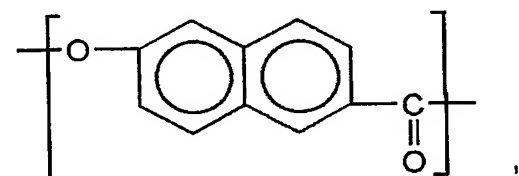
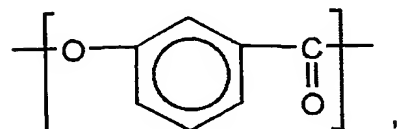
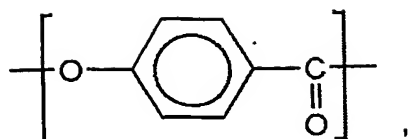
【0022】



各構造における核中の水素原子はハロゲン原子、アルキル基、アリール基で置換されていてもよい。

【0023】

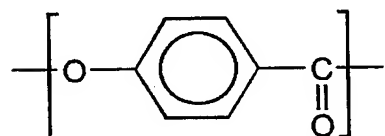
③芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する下記繰返し構造単位：



各構造における核中の水素原子はハロゲン原子、アルキル基、アリール基で置換されていてもよい。

【0024】

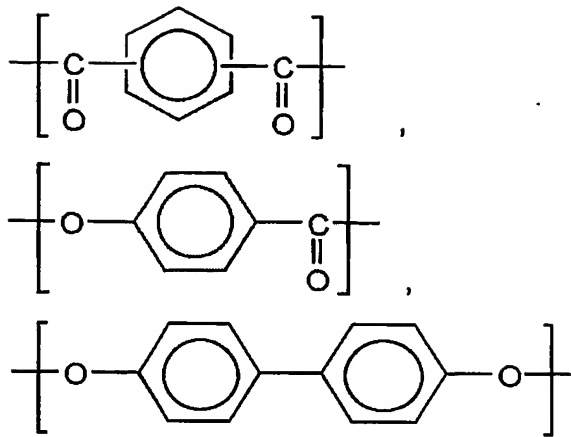
耐熱性、機械的特性、加工性のバランスから特に好ましい液晶ポリエステルは



なるモノマーに由来する繰り返し構造単位を含むものであり、さらに好ましくは該繰り返し構造単位を少なくとも全体の30モル%以上含むものである。具体的には繰り返し構造単位の組み合わせが下記(I)～(VI)のいずれかのものが好ましい。下記の液晶ポリエステルには芳香族環にハロゲン基、アルキル基、アリール基が置換したものをを用いることができる。

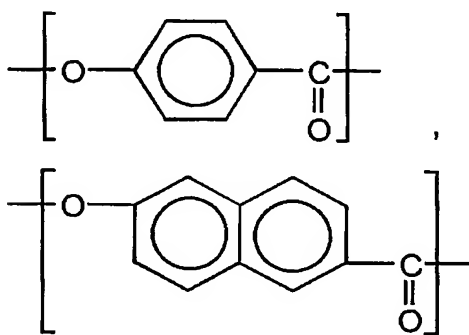
【0025】

(I)



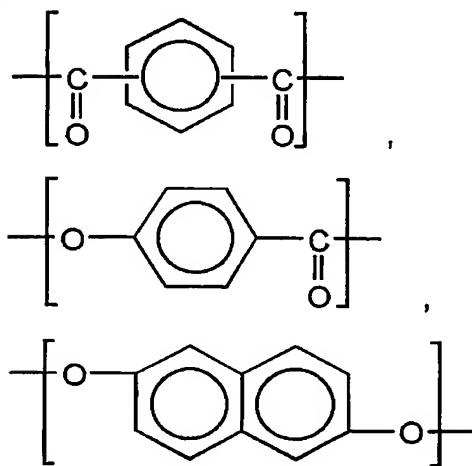
【0026】

(II)



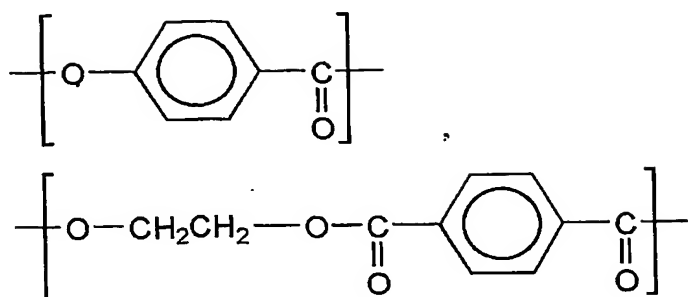
【0027】

(III)



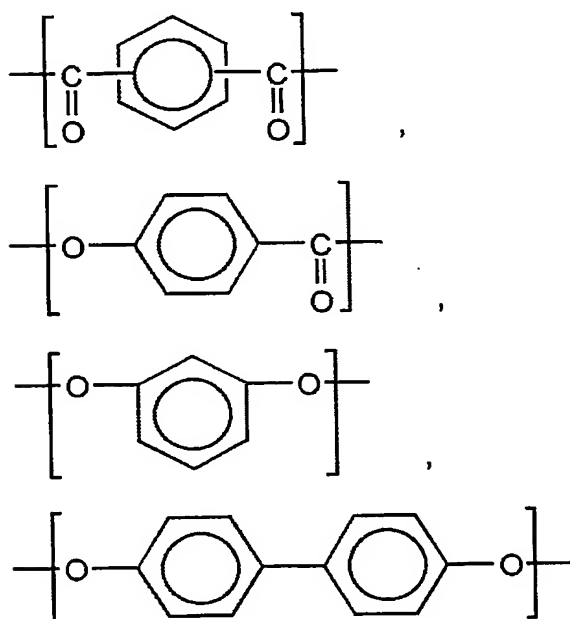
【0028】

(IV)



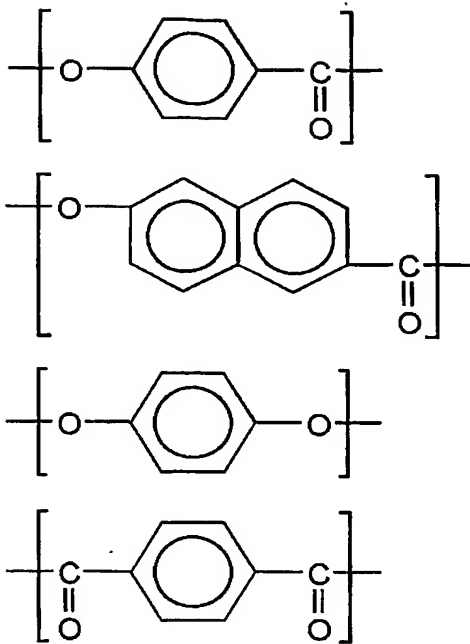
【0029】

(V)



【0030】

(VI)



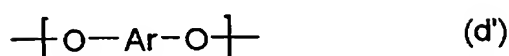
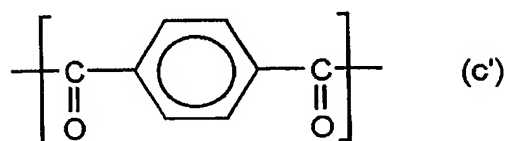
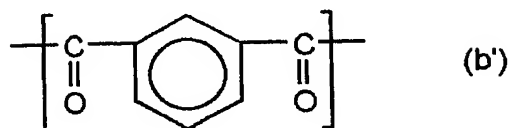
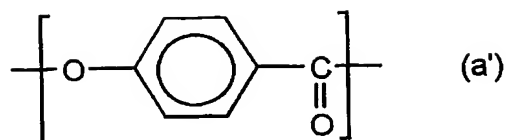
【0031】

該液晶ポリエステル (I) ~ (VI) の製法については、例えば特公昭 47-47870 号公報、特公昭 63-3888 号公報、特公昭 63-3891 号公報、特公昭 56-18016 号公報、特開平 2-51523 号公報等に記載されている。これらの中で好ましくは (I)、(II) または (IV) の組み合わせであり、さらに好ましくは (I) または (II) の組み合わせが挙げられる。

【0032】

特に高い耐熱性が要求される分野には液晶ポリエステルが、下記の繰り返し単位 (a') が 30~80 モル%、繰り返し単位 (b') が 0~10 モル%、繰り返し単位 (c') が 10~25 モル%、繰り返し単位 (d') が 10~35 モル% からなる液晶ポリエステルが好ましく使用される。

【0033】



(式中、Arは2価の芳香族基である。上記(a')～(d')の芳香族環にはハロゲン基、アルキル基、アリール基が置換したものをを用いることができる。)

繰り返し単位(d')は上述のジオールが好ましく、特に高い耐熱性が要求される用途には全芳香族のジオールが好ましい。

【0034】

本発明の液晶ポリエステルにおいて、環境問題等の見地から使用後の焼却等の廃棄の容易さを求められる分野には、ここまでに挙げたそれぞれに要求される分野の好ましい組み合わせの中で、特に炭素、水素、酸素のみからなる組み合わせによる液晶ポリエステルが好ましく用いられる。

【0035】

本発明では液晶ポリマーからなる層として液晶ポリマーフィルムを使用することができるが、この様な液晶ポリマーフィルムを安定的に得るという成形性の観点から、該液晶ポリマーは(A)液晶ポリエステルを連続相とし、(B)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体を分散層とする液晶ポリエステル樹脂組成物を用いることがさらに好ましい。

【0036】

このような液晶ポリエステル(A)と官能基を有する共重合体(B)との液晶ポリエステル樹脂組成物においては、機構の詳細は不明ではあるが、該組成物の成分(A)と成分(B)との間で反応が生起し、成分(A)が連続相を形成する

とともに成分 (B) が微細分散し、そのために得られる組成物の機械物性が向上するものと考えられる。

【0037】

上記の液晶ポリエステル樹脂組成物に用いられる成分 (B) は、液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体である。このような液晶ポリエステルと反応性を有する官能基としては、液晶ポリエステルと反応性を有すれば何でもよく、具体的には、オキサゾリル基やエポキシ基、アミノ基等が挙げられる。好ましくは、エポキシ基である。

エポキシ基等は他の官能基の一部として存在していてもよく、そのような例としては例えばグリシジル基が挙げられる。

【0038】

共重合体 (B) において、液晶ポリエステル等の液晶ポリマーに対し反応性を有する官能基を共重合体中に導入する方法としては特に限定されるものではなく、公知の方法で行うことができる。例えば共重合体の合成段階で、該官能基を有する単量体を共重合により導入することも可能であるし、共重合体に該官能基を有する単量体をグラフト共重合することも可能である。

【0039】

本発明における共重合体 (B) は、熱可塑性樹脂であってもゴムであってもよいし、熱可塑性樹脂とゴムの混合物や反応物であってもよい。液晶ポリエステル樹脂組成物を用いて得られるフィルムまたはシート等の成形体の熱安定性や柔軟性を重視する場合にはゴムを選択することができる。

【0040】

まず、共重合体 (B) がゴムである場合について説明する。

液晶ポリエステル等の液晶ポリマーと反応性を有する官能基を有する共重合体の具体例としてのエポキシ基を有するゴムとしては、(メタ) アクリル酸エステル-エチレン- (不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび/または不飽和グリシジルエーテル) 共重合体ゴム等を挙げることができる。

【0041】

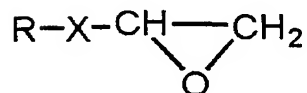
ここで (メタ) アクリル酸エステルとはアクリル酸またはメタクリル酸とアル

コール類から得られるエステルを意味する。アルコール類としては、炭素原子数 1～8 の水酸基含有化合物が挙げられる。(メタ) アクリル酸エステルの具体例としてはメチルアクリレート、メチルメタクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等を挙げることができる。なお、(メタ) アクリル酸エステルとしては、その一種を単独で使用してもよく、または二種以上を併用してもよい。

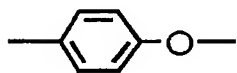
【0042】

液晶ポリエステル等の液晶ポリマーと反応性を有する官能基を有する共重合体としての上記ゴムや、ゴム以外の熱可塑性樹脂中の、液晶ポリエステル等の液晶ポリマーと反応性を有する官能基中の不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび不飽和グリシジルエーテルを構成する単量体としては、例えば下記一般式

【0043】



(式中、R は、エチレン系不飽和結合を有する炭素数 2～13 の炭化水素基を表し、X は、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ または



を表す。) で示される単量体を用いることができる。

【0044】

より具体的に示すと、不飽和カルボン酸グリシジルエステルとしては例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸ジグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸トリグリシジルエステル、p-スチレンカルボン酸グリシジルエステル等を挙げることができる。

【0045】

不飽和グリシジルエーテルとしては、例えばビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、メタクリルグリシジルエーテル、スチレン-p-グリシジルエーテル等が例示される。

【0046】

本発明における上記の共重合体ゴムの中でも、共重合体中の（メタ）アクリル酸エステルモノマー単位の含量が40～97重量%のものが好ましい。この範囲外であると、得られるフィルムまたはシート等の成形体の熱安定性や機械的性質が不十分となる傾向がある。45～70重量%の範囲であればなお好ましい。

【0047】

エチレンモノマー単位の含量については3～50重量%の範囲のものが好ましく、さらに好ましくは10～49重量%の範囲のものが好ましい。不飽和カルボン酸グリシジルエーテルモノマー単位および／または不飽和グリシジルエーテルモノマー単位の含量については、好ましくは0.1～30重量%の範囲である。この範囲外であると、得られるフィルムまたはシート等の成形体の熱安定性や機械的性質が不十分となる傾向がある。0.5～20重量%の範囲であればなお好ましい。

【0048】

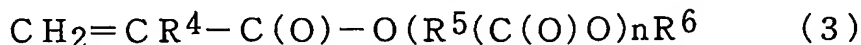
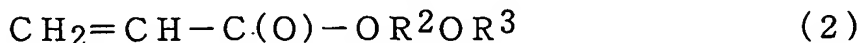
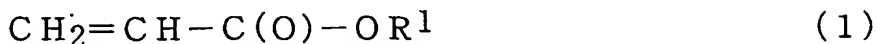
該共重合体ゴムは、通常の方法、例えばフリーラジカル開始剤による塊状重合、乳化重合、溶液重合等によって製造することができる。なお、代表的な重合方法は、特公昭48-11388号公報、特開昭61-127709号公報等に記載された方法であり、フリーラジカルを生成する重合開始剤の存在下、圧力500 kg/cm² (49.0 MPa) 以上、温度40～300℃の条件により製造することができる。

【0049】

本発明の共重合体であるゴムとしては、上記のゴムに加えて液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有するアクリルゴムや、液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有するビニル芳香族炭化水素化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体ゴムも用いることができる。

【0050】

ここでいうアクリルゴムは単量体から合成されるが、この様な単量体としては、具体的には一般式 (1) ~ (3)



(式中、 R^1 は炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基またはシアノアルキル基を示す。 R^2 は炭素原子数 1 ~ 12 のアルキレン基を、 R^3 は炭素原子数 1 ~ 12 のアルキル基を示す。 R^4 は水素原子またはメチル基、 R^5 は、炭素原子数 3 ~ 30 のアルキレン基、 R^6 は炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基またはその誘導体、 n は 1 ~ 20 の整数を示す。) 等で表される単量体を挙げることができる。

【0051】

液晶ポリエステルに代表される液晶ポリマーと反応性を有する官能基を有するアクリルゴムの構成成分比については、上記の一般式 (1) ~ (3) で表される単量体から選ばれる少なくとも一種の単量体を 40.0 ~ 99.9 重量%とし、不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび／または不飽和グリシジリエーテルを 0.1 ~ 30.0 重量%とし、上記の一般式 (1) ~ (3) で表される単量体と共重合可能な不飽和単量体を 0.0 ~ 30.0 重量%とするのが代表的である。該アクリルゴムの構成成分比が上記の範囲内であると、組成物の耐熱性や耐衝撃性、成形加工性が良好となる傾向にある。

【0052】

上記一般式 (1) で表されるアクリル酸アルキルエステルの具体例としては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、シアノエチルアクリレート等を挙げることができる。これらの一種または二種以上を該アクリルゴムの主成分として用いることができる。

【0053】

また、上記一般式 (2) で表されるアクリル酸アルコキシアアルキルエステルと

しては、例えばメトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、エトキシプロピルアクリレート等を挙げることができる。これらの一種または二種以上を該アクリルゴムの主成分として用いることができる。

【0054】

上記一般式(3)で表されるアクリル酸誘導体としては、例えばアクリロイルオキシ酪酸メチルエステル、メタクリロイルオキシヘプタン酸メチルエステル等を挙げることができる。これらの一種または二種以上を該アクリルゴムの主成分として用いることができる。

【0055】

アクリルゴムの構成成分として、上記の一般式(1)～(3)で表される単量体と共重合可能な不飽和単量体を必要に応じて用いることができる。

この様な不飽和単量体の例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル、ハロゲン化スチレン、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、ビニルナフタレン、N-メチロールアクリルアミド、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ベンジルアクリレート、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等が挙げられる。

【0056】

該アクリルゴムの製法は特に限定するものではなく、例えば特開昭59-113010号公報、特開昭62-64809号公報、特開平3-160008号公報、あるいはWO95/04764等に記載されているような公知の重合法を用いることができ、ラジカル開始剤の存在下で乳化重合、懸濁重合、溶液重合あるいはバルク重合で製造することができる。

【0057】

上記アクリルゴムの他、前記液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有するビニル芳香族炭化水素化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体ゴムとしては、例えば(a)ビニル芳香族炭化水素化合物を主体とするシーケンスと(b)共役ジエン化合物を主体とするシーケンスからなるブロック共重合体をエポキシ化して得られるゴム、該ブロック共重合体の水添物をエポキシ化して得られるゴ

ム等が挙げられる。

【0058】

上記 (a) のビニル芳香族炭化水素化合物としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルナフタレン等を挙げることができ、中でもスチレンが好ましい。

(b) の共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン等を挙げることができ、ブタジエンまたはイソプレンが好ましい。

【0059】

かかるビニル芳香族炭化水素化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体またはその水添物は、公知の方法で製造することができ、例えば、特公昭40-23798号公報、特開昭59-133203号公報等にその方法が記載されている。

【0060】

本発明の共重合体 (B) として用いるゴムは必要に応じて加硫を行い、加硫ゴムとして用いることができる。

上記の (メタ) アクリル酸エステル-エチレン- (不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび/または不飽和グリシジルエーテル) 共重合体ゴムの加硫は、多官能性有機酸、多官能性アミン化合物、イミダゾール化合物等を用いることにより達成されるが、これらに限定されるものではない。

【0061】

次に、本発明の共重合体がゴム以外の熱可塑性樹脂である場合について説明する。共重合体 (B) がゴム以外の熱可塑性樹脂の場合は、例えば、

(a) エチレン

(b) 不飽和カルボン酸グリシジルエステルモノマーおよび/または不飽和グリシジルエーテルモノマー

(c) エチレン系不飽和エステル化合物

以上の (a) と (b)、または (a) と (b) と (c) とを反応させて得られるエポキシ基含有エチレン共重合体を例示することができる。中でも、共重合体

中のエチレン単位が50～99重量%、不飽和カルボン酸グリシジルエステルモノマー単位および／または不飽和グリシジルーテルモノマー単位が0.1～30重量%、エチレン系不飽和エステル化合物単位が0～50重量%の範囲のものであることが好ましい。さらにはこれらの中でも不飽和カルボン酸グリシジルエステルモノマー単位および／または不飽和グリシジルーテルモノマー単位の範囲が0.5～20重量%であればなお好ましい。

【0062】

上記のエチレン系不飽和エステル化合物(c)の具体例としては、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等のカルボン酸ビニルエステル、 α , β -不飽和カルボン酸アルキルエステル等が挙げられるが、中でも酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルが好ましい。

【0063】

該エポキシ基含有エチレン共重合体の具体例としては、例えばエチレン単位とグリシジルメタクリレート単位からなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位およびアクリル酸メチル単位からなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位およびアクリル酸エチル単位からなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位および酢酸ビニル単位からなる共重合体等が挙げられる。

【0064】

該エポキシ基含有エチレン共重合体のメルトマスフローレート(以下、MFRということがある。JIS K7210、190℃、2.16kg荷重)は、好ましくは0.5～100g/10分、さらに好ましくは2～50g/10分である。メルトマスフローレートはこの範囲外であってもよいが、メルトマスフローレートが100g/10分を越えると組成物にした時の機械的物性の点で好ましくなく、0.5g/10分未満では成分(A)の液晶ポリエステルに代表される液晶ポリマーとの相溶性が劣り好ましくない。

【0065】

また、該エポキシ基含有エチレン共重合体については、曲げ弾性率が $10 \sim 1300 \text{ kg/cm}^2$ ($0.98 \sim 127.49 \text{ MPa}$) の範囲のものを選ぶことができるが、 $20 \sim 1100 \text{ kg/cm}^2$ ($1.96 \sim 107.87 \text{ MPa}$) のものがさらに好ましい。

曲げ弾性率がこの範囲外であると組成物の成形加工性や機械的性質が不十分となる傾向がある。

【0066】

該エポキシ基含有エチレン共重合体は、通常不飽和エポキシ化合物とエチレンをラジカル発生剤の存在下、 $500 \sim 4000$ 気圧、 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ で適当な溶媒や連鎖移動剤の存在下または不存在下に共重合させる高压ラジカル重合法により製造される。また、ポリエチレンに不飽和エポキシ化合物およびラジカル発生剤を混合し、押出機の中で熔融グラフト共重合させる方法によっても製造することができる。

【0067】

本発明の共重合体 (B) としては、不飽和カルボン酸グリシジルエステルモノマー単位および／または不飽和グリシジルーテルモノマー単位が共重合体中に $0.1 \sim 30$ 重量%含まれるものを用いることが好ましい。共重合体に含まれる該モノマー単位の重量%が 0.1 重量%未満であると、液晶ポリエステルとの相互作用が小さく、微分散しにくくなって結果として成膜性が悪くなったり、得られたフィルムの性能が悪くなったりする傾向がある。また、 30 重量%より多いと反応性が高くなり自己架橋等が発生しやすくなり、結果として得られたフィルムの外観が悪くなる傾向がある。

【0068】

本発明の共重合体 (B) は、結晶の融解熱量が 3 J/g 未満のものを用いることが好ましい。

結晶の融解熱量が 3 J/g 以上であると、溶融不良によりフィルム上にブツ等が発生する傾向がある。

【0069】

また本発明の共重合体 (B) は、ムーニー粘度が $3 \sim 70$ のものが好ましいが

、3～30のものがより好ましく、さらには4～25のものが特に好ましい。

ここでいうムーニー粘度は、J I S K 6 3 0 0 に準じて100℃ラージローターを用いて測定した値をいう。これらの範囲外であると、組成物の熱安定性が低下する傾向にある。

【0070】

また、本発明の共重合体（B）は、環境問題等の見地から使用後の焼却等の廃棄の容易さを求められる分野には、ここまでに挙げた好ましい組み合わせの中で、特に炭素、水素、酸素のみからなる組み合わせによる共重合体が好ましく用いられる。

【0071】

本発明で使用される液晶ポリエステル樹脂組成物の一実施態様は、（A）液晶ポリエステルを56.0～99.9重量%、好ましくは70.0～99.9重量%、さらに好ましくは80～98重量%とし、（B）液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体を44.0～0.1重量%、好ましくは30.0～0.1重量%、さらに好ましくは20～2重量%含有する樹脂組成物である。

成分（A）が56.0重量%未満であると該組成物から得られるフィルムの水蒸気バリア性、耐熱性が低下する傾向がある。また、成分（A）が99.9重量%を超えると該組成物の成形加工性が低下する傾向があり、また価格的にも高価なものとなる。

【0072】

本発明における液晶ポリエステル（A）および共重合体（B）を含んでなる液晶ポリエステル樹脂組成物を製造する方法としては公知の方法を用いることができる。たとえば、溶液状態で各成分を混合し、溶剤を蒸発させるか、溶剤中に沈殿させる方法が挙げられる。具体的には熔融状態で各成分を混練する方法を選ぶことができる。熔融混練には一般に使用されている一軸または二軸の押出機、各種のニーダー等の混練装置を用いることができる。特に二軸の高混練機が好ましい。

熔融混練に際しては、混練装置のシリンダー設定温度は200～360℃の範

皿を選ぶことができ、さらには230～350℃の範囲で実施することが可能である。

【0073】

混練に際しては、各成分は予めタンブラーもしくはヘンシェルミキサーのような装置で各成分を均一に混合してもよいし、必要な場合には混合を省き、混練装置にそれぞれ別個に定量供給する方法も用いることができる。

【0074】

本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物には、必要に応じて、有機充填剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、防錆剤、架橋剤、発泡剤、蛍光剤、表面平滑剤、表面光沢改良剤、フッ素樹脂等の離型改良剤等の各種の添加剤を製造工程中あるいはその後の加工工程において添加することができるが、ハロゲン以外のものや燃焼後に灰分が残らないものを用いることが好ましい。

【0075】

本発明における上記液晶ポリエステル樹脂組成物に代表される液晶ポリマーの成形方法には特に制限は無いが、例えば、液晶ポリマーフィルムを成形する方法としては、液晶ポリマーを溶媒に溶解させた溶液からキャスト法によって得る方法、熱プレスにより成形する方法、Tダイやインフレーションダイスを用いた成形方法等をあげることができる。

なかでも、Tダイから熔融樹脂を押出し巻き取るTダイ法、環状ダイスを設置した押出機から熔融樹脂を円筒状に押出し、冷却し巻き取るインフレーション成形法、熱プレス法、またはカレンダーもしくはロールを用いた成形法等が好ましく用いられ、さらに好ましくは、Tダイ法、より好ましくはインフレーション成形法である。

【0076】

インフレーション成形には、上記(A)液晶ポリエステルと(B)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体による液晶ポリエステル樹脂組成物が好ましく用いられる。より好ましくは、ブロー比(樹脂の流れ方向と直交した方向(TD)への延伸比)1.5以上10未満、ドローダウン比(樹脂の流

れ方向 (MD) への延伸比) 1.5~50 である。

インフレーション成形時の設定条件が上記の範囲外であると、厚さが均一でしわの無い高強度のフィルムを得るのが困難となる場合がある。すなわち、ブロー比が 1.5 未満であると得られたフィルムの TD 方向の強度が十分でないことがあり好ましくない。また、ブロー比が 10 以上であると、安定した厚みのフィルムが得られないことがあり好ましくない。また、ドローダウン比が 1.5 未満であると得られたフィルムの MD 方向の強度が十分でないことがあり好ましくない。また、ドローダウン比が 50 以上であると、安定した厚みのフィルムが得られないことがあり好ましくない。

液晶ポリマーフィルムの厚みに特に制限は無く、アラミド紙の厚みや最終的に要求されるアラミド積層体の厚みによって適宜定められるが、通常は $0.5\mu\text{m}$ 以上 2mm 以下の範囲のものであり、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上、 $500\mu\text{m}$ 以下である。

【0077】

本発明における液晶ポリマーの常用耐熱温度は、通常 140°C 以上であり、 160°C 以上であれば好ましい。ここで、常用耐熱温度とは、MD 方向の引張破断強度が半分になる時間が 40000 時間である温度を示す。さらに該液晶ポリマーのはんだ耐熱温度は通常 250°C 以上であり、 280°C 以上であれば好ましい。ここではんだ耐熱温度は、加熱したハンダ浴に 10 秒間フィルムを浸漬し、収縮、熱分解による発泡が認められない上限の温度を示す。

【0078】

また本発明の液晶ポリマーの水蒸気透過度については、通常 $1.0\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 以下であり、好ましくは $0.8\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 以下である。水蒸気透過度が大きいと、アラミド紙と積層した後得られるアラミド積層体の吸水が大きくなるおそれがあり好ましくない。

【0079】

さらに、本発明の液晶ポリマーの吸水率は、好ましくは 0.2% 未満であり、さらに好ましくは 0.1% 未満である。吸水率が大きいと、アラミド積層体を配線基板として使用する際に、その加工時に銅箔との貼合不良等を生じることがあ

り好ましくない。

【0080】

本発明における液晶ポリマーの表面自由エネルギーは、35 dyne/cm以上であることが好ましい。それ未満であると、アラミド紙との貼合ムラが生じたり、得られたアラミド積層体を塗装板、樹脂、金属、木材等に接着させた場合、長時間の使用中に剥離するおそれがあり好ましくない。液晶ポリマーフィルム等の液晶ポリマーの表面自由エネルギーが35 dyne/cm未満であった場合には、コロナ処理等の表面処理をしてもよい。

【0081】

次に本発明の金属層について説明する。

本発明の該金属は、金、銀、銅、鉄等の導体金属からなるものであり、通常は銅が用いられる。金属層を形成する方法としては、例えば、金属箔を用いて形成する方法や、アラミド紙からなる層や液晶ポリマーからなる層の上に金属メッキや金属蒸着等により形成する方法等が挙げられる。金属箔は圧延箔や電解箔等が通常用いられる。金属メッキは電解メッキでも無電解メッキでもよい。金属層の上にさらに別の層を積層する場合には、通常、金属箔に対しエッチング処理等を行うことにより金属層に配線回路パターンをあらかじめ形成しておく。配線回路パターンが形成された金属層を含むアラミド積層体は回路基板として好適に用いることができる。

【0082】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。なお、各物性は次に示す方法により測定した。

【0083】

[物性の測定法]

流動温度 (F T) : 溶融流動性を表す指標であり、その測定法は、毛細管式レオメーター ((株) 島津製作所製 高架式フローテスター C F T 500 型) で測定され、4℃/分の昇温速度で加熱溶融されたサンプル樹脂 (約 2 g) を 100 kg/cm² の荷重下で内径 1 mm、長さ 10 mm のノズルから押し出した時に

、該熔融粘度が 4 8, 0 0 0 ポイズを示す温度 (°C) として表した。

【0 0 8 4】

光学異方性：サンプル樹脂の熔融状態における光学異方性は、加熱ステージ上に置かれた粒径 2 5 0 μ m 以下のサンプル樹脂粉末を偏光下、2 5 °C/分で昇温して、肉眼観察または透過光量を X Y レコーダーに記録することにより行った。

【0 0 8 5】

フィルムの耐熱性の測定法：

〈常用耐熱温度〉

フィルムを 5 0 °C、1 0 0 °C、1 5 0 °C、2 0 0 °C、2 5 0 °C に保った循環オープン中に入れ、0 時間から 2 5 0 0 時間まで 5 0 0 時間毎に取り出して一日恒温恒湿室 (2 3 °C、5 5 % R H) に放置後、MD 方向の引張強度を測定し、強度の時間依存性曲線を得た。そこから、各温度で 0 時間での強度に対して半分の強度になる時間を求め、つぎに、得られた時間 (半減時間) を温度に対してプロットし、曲線を得て、半減時間 4 0 0 0 0 時間の場合の温度を常用耐熱温度とした。なお、フィルムの引張強度は J I S C 2 3 1 8 に準拠して行った。

〈はんだ耐熱温度〉

はんだ耐熱温度は、加熱したハンダ浴に 1 0 秒間フィルムを浸漬し、収縮、熱分解による発泡が認められない上限の温度を評価した。

【0 0 8 6】

フィルムの水蒸気透過率、吸水率の測定法：

〈水蒸気透過度〉

J I S Z 0 2 0 8 (カップ法) に準拠して温度 4 0 °C、相対湿度 9 0 % の条件で測定した。単位は $g/m^2 \cdot 24 h r$ である。

なお水蒸気透過率は膜厚み換算していない。

〈吸湿率〉

基材フィルムを熱風オープン中、1 2 0 °C で 2 時間加熱乾燥させた後の質量を A、それを、2 0 °C、7 0 % R H に調整された恒温恒湿に保たれた室内に静置し、2 4 時間後経過したあとの質量を B とし、次式により吸湿率を測定した。

吸湿率 (%) = $\{(B-A) / B\} \times 100$

【0087】

支持基材フィルムの表面自由エネルギーの評価:

JIS K6768に準じ、標準液を塗布して判定した。

【0088】

(参考例)

(1) 熔融時に光学異方性を呈する液晶ポリマー

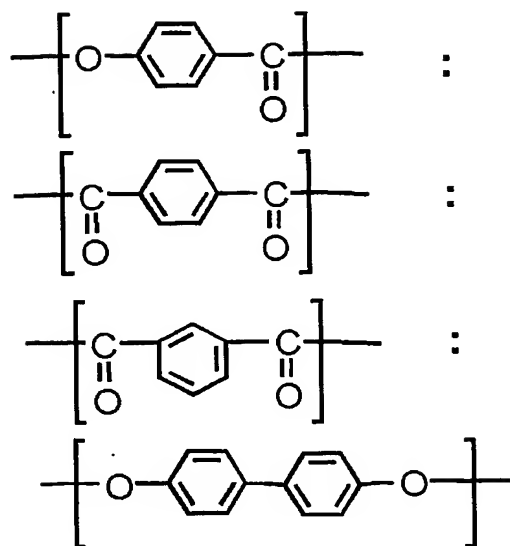
(1-1) 熔融時に光学異方性を呈する液晶ポリマーを構成する (A) 液晶ポリエステル

p-アセトキシ安息香酸 8.3 kg (60 モル)、テレフタル酸 2.49 kg (15 モル)、イソフタル酸 0.83 kg (5 モル) および 4, 4'-ジアセトキシジフェニル 5.45 kg (20.2 モル) を、櫛型攪拌翼をもつ重合槽に仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら昇温し 330℃ で 1 時間重合させた。この間に副生する酢酸ガスを冷却管で液化し回収、除去しながら、強力な攪拌下で重合させた。その後、系を徐々に冷却し、200℃ で得られたポリマーを系外へ取出した。この得られたポリマーを細川ミクロン (株) 製のハンマーミルで粉碎し、2.5 mm 以下の粒子とした。これを更にロータリーキルン中で窒素ガス雰囲気下に 280℃ で 3 時間処理することによって、流動開始温度が 327℃ の粒子状の下記繰り返し構造単位からなる全芳香族ポリエステルを得た。

ここで流動開始温度とは、島津製作所製島津フローテスター CFT-500 型を用いて、4℃/分の昇温速度で加熱溶融された樹脂を、荷重 100 kgf/cm² のもとで、内径 1 mm、長さ 10 mm のノズルから押し出したときに、溶融粘度が 48000 ポイズを示す温度 (℃) をいう。

以下、該液晶ポリエステルを A-1 と略記する。このポリマーは、加圧下で 40℃ 以上で光学異方性を示した。液晶ポリエステル A-1 の繰り返し構造単位およびその構成比率は、次の通りである。

【0089】



= 60:15:5:20

【0090】

(1-2) 熔融時に光学異方性を呈する液晶ポリマーを構成する (B) 液晶ポリエステルと反応性を有する共重合体

特開昭61-127709号公報の実施例5に記載の方法に準じて、アクリル酸メチル／エチレン／グリシジルメタクリレート＝59.0／38.7／2.3 (重量比)、ムーニー粘度＝15のゴムを得た。以下該ゴムをB-1と略称することがある。

ここでムーニー粘度は、JIS K6300に準じて100℃、ラージローターを用いて測定した値である。また、融解熱は0.01 J/gの感度を有する Shimadzu社製DSC-50を用いて、10mgのサンプルにつき、走査温度10℃/min. で測定した。融点は検出できず、融解熱は測定できなかった。

【0091】

(2) アラミド紙

市販のP-アラミドパルプ (アクゾノーベル社製、Twaron1094、比表面積は4.55 m²/g、濾水度は683 ml) を単体で37 g/m²目付で通常の方法で湿式抄紙し、280℃に設定したカレンダーロールを線圧25 kg/cmで通

過させアラミド紙を得た。このアラミド紙の厚みは $55\mu\text{m}$ であった。裂断長は 0.57km であった。吸湿率は 4.5% であった。また、 $50^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ で測定した TMA 法による線膨張係数は、MD 方向、TD 方向共に、 $3\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ であった。該アラミド紙を P-1 と呼ぶことがある。

【0092】

実施例 1

A-1 82 重量部、および B-1 18 重量部の配合比で、日本製鋼（株）製 TEX-30 型二軸押出機を用い、シリンダー設定温度 350°C 、スクリー一回転数 450rpm で溶融混練を行って A-1 を連続相、B-1 を分散相とする組成物を得た。この組成物ペレットは、加圧下で 340°C 以上で光学的異方性を示し、流動温度は 328°C であった。得られた組成物を C-1 と呼ぶことがある。

C-1 を、円筒ダイを備えた $60\text{mm}\phi$ の単軸押出機を用いてシリンダー設定温度 350°C 、スクリー回転数 60rpm で溶融押出して、直径 50mm 、リップ間隔 1.0mm 、ダイ設定温度 348°C の円筒ダイから上方へ溶融樹脂を押し出し、得られた筒状フィルムの中空部へ乾燥空気を圧入し、膨張させ、次に冷却させたのちニップロールに通してフィルムを得た。ブロー比 4.0 、ドローダウン比 20 であり、フィルムの実測平均厚みは $25\mu\text{m}$ であった。該フィルムの水蒸気透過度は $0.4\text{ (g/m}^2\cdot 24\text{hr)}$ であり、吸水率は 0.05% と良好であった。また、MD 方向の引張弾性率は 3400kgf/mm であり、破断伸びは 2% 以下であった。

常用耐熱温度は 170°C であった。はんだ耐熱温度は 285°C であった。また、該フィルムの表面自由エネルギーは 40dyne/cm であった。

さらに $50^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ で測定した TMA 法による線膨張係数は、MD 方向： $-20\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 、TD 方向 $30\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ であり異方性が認められた。

該フィルムを F-1 と呼ぶことがある。

P-1 と F-1 を、①F-1、②P-1 および ③F-1、以上①～③の順に重ね、 325°C （C-1 の流動温度マイナス 3°C の温度）に設定したカレンダーロールを線圧 25kg/cm で通過させて平均実測厚み $77\mu\text{m}$ の積層体 L-1

を得た。L-1の吸水率は0.8%と良好であった。また、280℃に調整したハンダ浴に10秒間浸漬したところ変形は認められず外観も良好であった。

なお、50℃～150℃で測定したTMA法による線膨張係数は、MD方向、TD方向共に、3 ppm/℃であり異方性が認められなかった。

実施例 2

P-1と実施例1で得たF-1と、18 μ m厚みの電解銅箔M-1を、
①M-1、②F-1、③P-1、④F-1および⑤M-1、以上①～⑤の順に重ね、325℃(C-1の流動温度マイナス3℃の温度)に設定したカレンダーロールを線圧50 kg/cmで通過させて平均実測厚み112 μ mの積層体L-2を得た。L-2の両表面の銅箔に通常のエッチング処理により銅箔残留面積率20%の簡単な回路を作成し、両面回路基板B-1を得た。B-1の吸水率は0.8%と良好であった。また、280℃に調整したハンダ浴に10秒間浸漬したところ変形は認められず外観も良好であった。また、ハンダ浴に浸漬した後も回路の破断等は認められなかった。

【0093】

比較例 1

F-1の代わりに市販の25 μ m厚みPETフィルム(東洋紡エスベツト)を用い、カレンダーロールの温度を250℃、線圧80 kg/cmにした以外は実施例1と同様にして、平均実測厚み78 μ mの積層体R-1を得た。R-1の吸水率は1.6%と良好とはいえなかった。また、280℃に調整したハンダ浴に10秒間浸漬したところ、大きく変形してしまった。

【0094】

比較例 2

F-1の代わりに市販の25 μ m厚みPETフィルム(東洋紡エスベツト)を用い、カレンダーロールの温度を250℃、線圧100 kg/cmにした以外は実施例2と同様にして、平均実測厚み116 μ mの積層体R-2を得た。R-2の両表面の銅箔に通常のエッチング処理により銅箔残留面積率20%の簡単な回路を作成し、両面回路基板R-3を得た。R-3の吸水率は1.6%であった。

また、280℃に調整したハンダ浴に10秒間浸漬したところ、大きく変形し

てしまい、一部回路の断線が認められた。

【 0 0 9 5 】

【発明の効果】

本発明により半田耐熱性、低吸湿性に優れ、かつ、異方性の少ないアラミド積層体を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

本発明の目的は、半田耐熱性、低吸湿性に優れるアラミド積層体およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】

〔1〕 アラミド紙からなる層および液晶ポリマーからなる層を、それぞれ少なくとも一層以上含んでなることを特徴とするアラミド積層体。

〔2〕 金属層を、少なくとも一層以上含んでなることを特徴とする上記〔1〕に記載のアラミド積層体。

〔3〕 液晶ポリマーをアラミド紙の表面およびその内部に含浸浸透させることにより、アラミド紙からなる層と液晶ポリマーからなる層とを積層することを特徴とする上記〔1〕または〔2〕のいずれかに記載のアラミド積層体の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2002-374034

出願人履歴情報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏名

住友化学工業株式会社